

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



19 JAN 2005



(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/009504 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C03C 14/00, B23K 26/00,  
C03B 33/037, 33/08, C03C 4/08, 3/091, 3/089, 3/087,  
3/085, 3/083, 3/078, 23/00, G02B 1/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009227

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-214983 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目7番28号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小用 広隆

(KOYO, Hirota) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 常友 啓司 (TSUNETOMO, Keiji) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

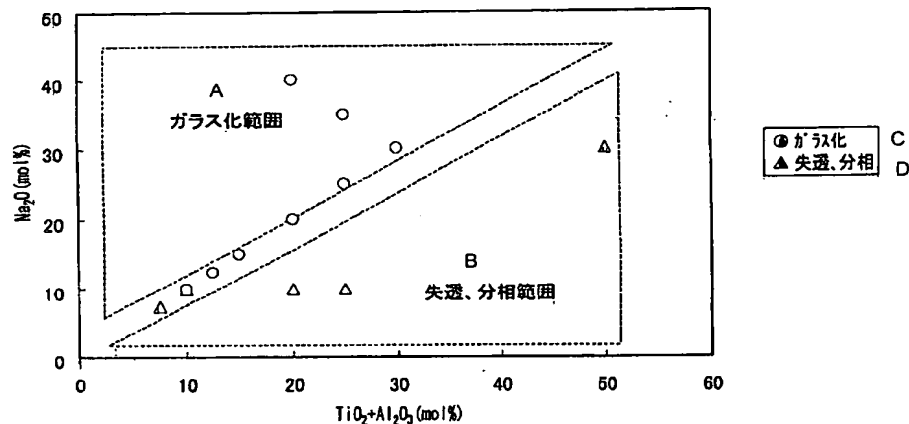
(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: GLASS CAPABLE OF BEING MACHINED BY LASER

(54) 発明の名称: レーザ加工用ガラス



A...VITRIFICATION REGION  
B...DEVITRIFICATION OR PHASE SPLITTING REGION  
C...VITRIFICATION  
D...DEVITRIFICATION OR PHASE SPLITTING

(57) Abstract: A glass capable of being machined by means of a laser through the ablation or evaporation by the laser beam energy absorbed, characterized in that it has a composition satisfying the following requirements:  $60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ mol } \%$ ,  $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ mol } \%$  and  $5 \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20 \text{ mol } \%$ , with the proviso that  $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ mol } \%$ . The glass capable of being machined by a laser exhibits a lowered threshold value for laser machining and also a reduced thermal expansion coefficient.

[続葉有]

WO 2004/009504 A1



(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約:

本発明のレーザ加工用ガラスは、吸収したレーザ光エネルギーによるアブレーション又は蒸発によりレーザ加工が可能なガラスにおいて、組成が次の条件を満たすことを特徴とする。

$$60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$
$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$
$$5 \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20 \text{ モル\%}$$

ただし、 $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$ とする。

本発明により、レーザ加工のしきい値が低く、かつ熱膨張係数の小さいレーザ加工用ガラスを提供できる。

## 明 細 書

## レーザ加工用ガラス

技術分野

本発明は、レーザ光照射によるレーザ加工が可能なレーザ加工用ガラスに関し、特にレーザ加工に適した組成のレーザ加工用ガラスに関する。

5 背景技術

レーザ光のエネルギーを用いた材料加工技術は、近年、微細加工の領域に進展しつつある。

マスクパターンを用いた加工技術においては、パターニング技術の発展やレーザの短波長化により、加工可能な長さがマイクロメートルから  
10 さらに短い、ナノメートルの領域に入っている。

他方、レーザを用いた直接加工もレーザ光のパルス幅の短縮化、短波長化を進めた結果、ポリイミド等の有機物や金属の加工においてはマイクロメートルの領域で加工が進められている。

また、レーザを用いた穴開けなどの加工は、熱加工からアブレーション加工へと進展している。アブレーションは、きわめて狭いパルス幅の  
15 レーザ光を照射することで短時間の内に照射部位の材料を溶融から蒸発にまで移行させる現象である。パルス幅の長短によってビーム照射部位の周辺への熱的影響の程度が異なる。熱拡散が起こる前にビームの照射が終了するような超短パルスレーザを用いた加工では、ほとんど熱影響  
20 層が発生しない精密で微細な穴開けが可能になる。

しかし、実際の加工に用いられているレーザの多くはパルス幅がナノ秒オーダー以上であり、これでは熱の影響は避けられないので、紫外光による光化学反応を利用している。エキシマレーザ等の短波長のレーザ光は、1光子当たりのエネルギーが大きいために分子骨格を形成している  
25 化学結合を切断することができる。

上述のように、従来は照射するレーザの波長やパルス幅などを選択することで微細加工を可能にしてきたが、レーザを照射する材料を改良するという観点ではあまり検討が進んでいない。光学的応用には透明材料であるガラスの加工が重要であるが、レーザ加工に適したガラスを提供  
5 するため、特開平 1 1 - 2 1 7 2 3 7 号公報には、ガラスへ銀をイオン交換で導入することにより、レーザの加工しきい値を低減させ、クラックの発生しにくいガラスを提供する技術が提案されている。

しかし、多くのアルカリ金属を含むガラスでは、銀イオン交換によって銀イオンを内部に導入できるものの、銀イオンはガラス表面近傍で還元され、ガラス内部への拡散が阻害されるという現象が生じる。このため有効なレーザ加工領域がガラス表面近傍に限られ、ガラス板に貫通孔を開けるなどガラス内部に及ぶ加工は依然として困難である。また、イ  
10 オン交換速度が遅く、安定にガラス内部までイオンを到達させることが困難であるという問題もあった。

また、銀イオン交換により作製したレーザ加工用ガラスはアルカリ金属やアルカリ土類金属を多く含むために、熱膨張係数が高いという問題があった。レーザ加工においては、レーザ照射部に熱が発生するために、レーザ照射部及びその近傍は熱膨張の差による応力が生じ変形が起こる。熱膨張係数が高いとレーザの照射中と照射後では加工部の大き  
15 さが変わるので、加工部の寸法精度が悪化することもある。

また、光学素子は通常、温度変化によって生じる寸法変化が小さいことが望ましい。上記のような寸法変化は光学素子の特性変動を引き起こすという問題もある。

#### 発明の開示

上記問題を解決するため、本発明はレーザ加工のしきい値が低く、かつ熱膨張係数の小さいレーザ加工用ガラスを提供することを目的とする。  
25

本発明のレーザ加工用ガラスは、吸収したレーザ光エネルギーによるアブレーション又は蒸発によりレーザ加工が可能なガラスにおいて、組成が次の条件を満たすことを特徴とする。

$$60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

5  $5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$

$$5 \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20 \text{ モル\%}$$

ただし、 $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$ である。

#### 図面の簡単な説明

図1は本発明の一実施例のレーザ加工しきい値測定用光学系を示す模式図である。

図2は本発明の一実施例の均一なガラスが作製できる組成範囲を示す図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明のガラスは、吸収したレーザ光エネルギーにより、ガラスがアブレーションあるいは蒸発により、加工が可能である。前記において、「アブレーション」とは、きわめて狭いパルス幅のレーザ光を照射することで短時間の内に照射部位の材料を熔融から蒸発にまで移行させる現象である。

本発明のガラス組成は次の条件を満たす。

20  $60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20 \text{ モル\%}$$

ただし、 $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$ である。

このレーザ加工用ガラスは、チタンを原子、コロイド又はイオンの形態で含むことが好ましい。

上記の組成のガラスにおいては、 $\text{SiO}_2$ または $\text{B}_2\text{O}_3$ はガラスの網目形成

酸化物であり、ガラスとしての骨格を形成する。 $\text{SiO}_2$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ の合計量が79モル%を超えるとガラスの溶融が困難になるので、この合計量は79モル%以下が好ましい。

また、修飾酸化物である $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ または  
5  $\text{BaO}$ は、ガラスの網目構造を一部破壊するので、高温での粘性を弱めることや粘性の温度傾斜を緩くするために用いられる。この効果が現れ易くするために、修飾酸化物の合計量は5モル%以上が好ましい。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ または $\text{TiO}_2$ は中間酸化物であり、網目形成酸化物である $\text{SiO}_2$ または $\text{B}_2\text{O}_3$ と、修飾酸化物である $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ または  
10  $\text{BaO}$ のバランスに応じて、網目形成酸化物としても修飾酸化物としてもガラス中で存在することができる。特に $\text{TiO}_2$ は、レーザによる加工しきい値を下げるために必要な成分であり、5モル%以上20モル%以下とすることが必要である。 $\text{TiO}_2$ が5モル%未満ではレーザ加工のしきい値が高くなって好ましくない。また、 $\text{TiO}_2$ が20モル%を超えると熱膨張  
15 係数が高くなり好ましくない。

また、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ との合計量が修飾酸化物の合計量を超えるとガラス化し難いので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{TiO}_2$ との合計量は20モル%以下とすることが好ましい。

また上記の組成のガラスにおいては、網目形成酸化物である $\text{SiO}_2$ 、  
20 または $\text{B}_2\text{O}_3$ の成分を多くし、修飾酸化物である $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ または $\text{BaO}$ をできるだけ少なくすることによって熱膨張係数を小さくすることを可能とした。このように網目形成酸化物である $\text{SiO}_2$ 、または $\text{B}_2\text{O}_3$ の成分を多くするために、 $\text{SiO}_2$ および $\text{B}_2\text{O}_3$ の合計量は60モル%以上とした。また、修飾酸化物である $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  
25  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ または $\text{BaO}$ をできるだけ少なくするために、これらの合計量は20モル%以下とした。

上記組成の範囲内で、

$$(Al_2O_3+TiO_2)/(Li_2O+Na_2O+K_2O+Rb_2O+Cs_2O+MgO+CaO+SrO+BaO) \leq 0.9$$

の条件を満たすことが、より均一なガラスを一般的な熔融方法で得るために望ましい。

5 さらに、つぎの範囲

$$7.0 \leq SiO_2+B_2O_3 \leq 7.9 \text{ モル\%}$$

$$1.0 \leq TiO_2 \leq 1.5 \text{ モル\%}$$

$$1.0 \leq Na_2O \leq 1.5 \text{ モル\%}$$

を満たす組成が熱膨張係数の低減、レーザ加工性の向上の両方の観点か

10 らとくに望ましい。

ここで、網目形成酸化物であるSiO<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量を7.0モル%以上とし、修飾酸化物であるNa<sub>2</sub>Oを1.5モル%以下とすることにより、熱膨張係数をさらに低下させることができる。

また、レーザによる加工しきい値を下げるために必要な成分である  
15 TiO<sub>2</sub>を1.0モル%以上とすることにより、レーザ加工性をさらに向上させることができる。ただし、TiO<sub>2</sub>が修飾酸化物であるNa<sub>2</sub>Oよりも多いとガラス化し難いので、TiO<sub>2</sub>は1.5モル%以下とすることが好ましい。

また、網目形成酸化物であるSiO<sub>2</sub>およびB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の合計量を7.0モル%以上としたため、修飾酸化物であるNa<sub>2</sub>Oは1.0モル%以上とすることが好  
20 ましい。修飾酸化物を多くすることにより、高温での粘性を弱めることや粘性の温度傾斜を緩くするためである。

レーザ光を吸収した際にガラスの構造の変化もしくは吸収率の変化が生じ、アブレーションあるいは蒸発が生じる。上記本発明の組成のガラスにおいては、その現象を生じさせ加工を行うのに必要なエネルギーが  
25 小さく、加工しきい値が低い。また、本発明のレーザ加工用ガラスはイオン交換などによるガラスの改質を行わず、必要な組成を熔融によって

得るため、厚さ方向に実質的に均一である。このため、ガラス表面近傍の加工にとどまらず、ガラス板に貫通孔を開けるなどガラス内部に及ぶ加工も容易に行うことができる。前記において、「厚さ方向に実質的に均一」とは、ガラスの内部までレーザ加工ができる程度にガラス組成が均一であることをいう。

また、本発明のガラスは、熱膨張係数が  $100 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  以下であることが好ましい。

また、本発明のガラスは、レーザ光としてNd:YAGレーザの波長266nm及び355nmの紫外光を用い、周波数20Hz、パルス幅5〜8nm、焦点距離100mmのレンズで集光し、前記ガラスに照射してアブレーションが起こる限界のエネルギーを加工しきい値としたとき、波長266nmで60mW以下、波長355nmで500mW以下であり、かつ、熱膨張係数が  $100 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  以下であることが好ましい。

#### 15 [実施例]

以下、本発明を用いた実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

##### (1) ガラスの製造方法

作製するガラスが200gになるように原材料の調合を行った。これを白金のるつぼに移した後に、1500℃程度に昇温した溶融炉に投入し、6時間保持した。この6時間の間に、数回、攪拌を行った。キャストは鉄板の上にガラスを流し出すことで行い、直ちに約500℃に昇温した徐冷炉に投入し、30分所定の温度に保持した後に16時間かけて室温まで徐冷した。このようにして得られたガラスブロックを一般的な方法で切断研磨し、板状で表面が平滑なレーザ加工用ガラス試料を準備した。



## (2) レーザ照射による加工しきい値の測定

レーザ光照射によるガラス基板の加工は図 1 に示すようなレーザ光照射装置 1 を用い、以下のようにして行った。

レーザ光源 12 から出射されたレーザ光 10 は、レンズ（図示しない）で絞られて、試料ステージ 24 上の試料ホルダ 22 に固定されたガラス試料 20 に照射される。アッテネータ 50 は、それを通過するレーザ光のエネルギーを変える装置であり、マイクロメータ（図示しない）を操作することにより、通過するレーザ光 10 のエネルギーを調整することができる。このアッテネータ 50 によりエネルギーを調整されたレーザ光 10 がガラス試料 20 に照射される。

試料ステージ 24 は、レーザ光 10 の光軸と平行な方向に 1 軸、レーザ光 10 の光軸に垂直な面内に 2 軸の 3 次元的に自由に移動させることができるステージである。試料ステージ 24 の移動は電気信号によって行うことができ、予め定めたように制御が可能である。

また、試料ホルダ 22 はレーザ光 10 の光軸方向に対して自由に傾けることができる。レーザ光 10 の種類は、レーザ光源 12 を変えることで、Nd : YAG レーザの第 3 高調波（波長 355 nm）、第 4 高調波（波長 266 nm）と KrF エキシマレーザ（波長 248 nm）のレーザ光を選択することができる。また、マスク（図示しない）を必要に応じてガラス試料 20 近傍の光軸上に入れることによりレーザ光の径あるいはサイズを変更した。

レーザによる加工しきい値の測定は、以下のようにして行った。レーザ光 10 としては Nd : YAG レーザの波長 266 nm および 355 nm の紫外光を用いた。このレーザの繰り返し周波数は 20 Hz で、パルス幅は 5 ~ 8 nm である。レーザ光 10 は焦点距離 100 mm のレンズ（図示しない）で集光し、試料ステージ 24 上の試料ホルダ 22 に固定

したガラス試料 20 に照射した。照射時間は照射シャッタ 30 で制御し、2 秒とした。

レーザ光 10 のエネルギーは照射シャッタ 30 を閉じた状態で、パワーメータ 40 をレーザ光 10 の光路に入れて測定した。このエネルギー  
5 をアッテネータ 50 により種々変えて試料に照射し、アブレーションが  
起こる限界のエネルギーを求め、加工しきい値とした。

なお、レーザ光源 12 は高エネルギービームを発生するので、安全確保のため、遠隔操作可能とし、レーザ光源 12 への電源・冷却水供給装置 14 をリモートコントローラ 16 により操作する。特に図示していな  
10 いが、レーザ光源 12 自体もシャッタを内蔵し、これも遠隔操作が可能  
である。またガラス試料 20 を透過したレーザ光はビームダンパ 18 で  
吸収する。

### (3) 熱膨張係数の測定

熱膨張係数の測定は、日本工業規格の J I S R 3 1 0 3 にて行った。  
15 以下、本発明を用いた実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限  
定されるものではない。

#### [実施例 1 ～ 12]

本発明のレーザ加工用ガラスの実施例 1 ～ 12 の組成は表 1 に示す通りである。各成分の組成は次の範囲にある。

20 a. 網目形成酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) : 60 ～ 79 モル%

b. 中間酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) : 5 ～ 20 モル%

ただし、 $\text{TiO}_2$  は 5 ～ 20 モル% 含有していることが必須である。

c. 修飾酸化物 ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ) : 5 ～ 20 モル%

本発明のレーザ加工用ガラスは微量の不純物を除いて、実質的に上記  
25 の組成物のみからなる。

上記組成のレーザ加工用ガラス試料に、照射エネルギーを変えながら

波長 266 nm、355 nm のレーザー光をそれぞれ照射した。この結果、得られた加工しきい値を表 1 に示す。

両波長の場合とも、 $\text{TiO}_2$  の濃度が増大するほど、加工しきい値が顕著に減少していることがわかる。しかし網目形成酸化物や修飾酸化物の組成にはほとんど依存しない。

図 2 は発明者らが試験した各種組成について、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{TiO}_2$  の総量と  $\text{Na}_2\text{O}$  の量の関係をプロットし、各組成のガラス化状態を示している。図より  $\text{Na}_2\text{O}$  に代表される修飾酸化物の量を少なくし過ぎると分相、失透が発生してしまうため、均一なガラスが作製できなくなることがわかる。

すなわち、図 2 に示すように、均一なガラスを作製するためには、

$$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.9 \quad (1)$$

の関係が成り立たなくてはならない。

上記のように、レーザーによる加工しきい値を下げるためには、 $\text{TiO}_2$  を多く含ませることが必要であるが、その場合、前記式 (1) の条件を満たすためには修飾酸化物の濃度を増加させる必要がある。しかし、修飾酸化物の濃度を増加させると、一般に熱膨張係数は大きくなるので、加工しきい値を下げることに熱膨張係数を下げることはトレードオフの関係になっていることがわかる。

#### [比較例 1]

比較例 1 は通常の窓ガラスなどに用いられる、いわゆるソーダライムガラスである。実施例と同様に加工しきい値を求めると、レーザー光の波長が 266 nm の時の最大パワー 1.10 W、レーザー光の波長が 355 nm の時の最大パワー 2.10 W のどちらにおいても、アブレーションもしくは蒸発を起こさず、試料に変化はなかった。中間酸化物の  $\text{TiO}_2$  または  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の濃度が極めて低いかもしくは含まない組成では加工しきい値は極めて高くなる。

## [比較例 2]

比較例 2 は表 1 に示すように、中間酸化物の $\text{TiO}_2$ と修飾酸化物の $\text{Na}_2\text{O}$ をともに 20 モル% を越える高濃度で含む材料である。実施例と同様に加工しきい値を求めると、レーザ光の波長が 266 nm で 15 mW、レーザ光の波長が 355 nm で 200 mW と極めて低い値であった。しかし、実施例の組成のガラスの熱膨張係数が  $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  より小さくなっているのに対して、本比較例の組成のガラスでは熱膨張係数が  $118 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  と大きくなっている。

以上の実施例と比較例を勘案すると、熱膨張係数ができるだけ小さく、かつ加工しきい値が低いガラスとしては、実施例 11、12 に代表される組成、すなわち前記式 (1) の条件を満たしたうえで、次の範囲の組成がもっとも好ましいことがわかる。

$$70 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{TiO}_2 \leq 15 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15 \text{ モル\%}$$

【表 1】

成分 (モル%)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
SiO <sub>2</sub>	60	60	60	60	60	60	60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	10	20	20	20	20	10	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	0	0	0	0	10	0
Na <sub>2</sub> O	10	20	15	15	15	15	15
Li <sub>2</sub> O	0	0	5	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	5	0	0	0
MgO	0	0	0	0	5	0	0
CaO	0	0	0	0	0	5	0
SrO	0	0	0	0	0	0	5
BaO	10	0	0	0	0	0	0
計	100	100	100	100	100	100	100
加工しきい値 (mW)							
波長 : 266nm	60	25	25	25	25	25	25
波長 : 355nm	500	300	300	300	300	300	300
熱膨張係数 (°C <sup>-1</sup> )	82	97	94	99	86	89	90

成分 (モル%)	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 1	比較例 2
SiO <sub>2</sub>	60	60	60	60	65	72	37.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	10	10	10	0	12.5
TiO <sub>2</sub>	20	20	10	15	12.5	0	25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0.9	0
Na <sub>2</sub> O	15	10	10	15	12.5	12.7	25
Li <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0
K <sub>2</sub> O	0	0	0	0	0	0	0
MgO	0	0	0	0	0	6	0
CaO	0	0	0	0	0	8.4	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0
BaO	5	10	10	0	0	0	0
計	100	100	100	100	100	100	100
加工しきい値 (mW)							
波長 : 266nm	25	25	60	30	30	-	15
波長 : 355nm	300	300	500	400	400	-	200
熱膨張係数 (°C <sup>-1</sup> )	91	87	82	75	64	-	118

(備考) 熱膨張係数は、数値×10<sup>-7</sup>を示す。

産業上の利用可能性

本発明により、レーザ加工しきい値が低く、かつ熱膨張係数の小さいレーザ加工用ガラスを提供できる。すなわち、本発明のレーザ加工用ガラスは、加工に必要なレーザ光エネルギーが少なくて済み、かつ熱による影響が少ないため、より精密な加工をすることができる。

5

## 請求の範囲

1. 吸収したレーザー光エネルギーによるアブレーション又は蒸発によりレーザー加工が可能なガラスにおいて、組成が次の条件を満たすことを特徴とするレーザー加工用ガラス。

$$60 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$$

$$5 \leq \text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} \leq 20 \text{ モル\%}$$

ただし、 $5 \leq \text{TiO}_2 \leq 20 \text{ モル\%}$ である。

10

2. 前記組成が次の条件を満たす請求項1に記載のレーザー加工用ガラス。

$$(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2) / (\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Rb}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}) \leq 0.9$$

3. 前記組成が次の条件を満たす請求項1に記載のレーザー加工用ガラス。

15  $70 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 79 \text{ モル\%}$

$$10 \leq \text{TiO}_2 \leq 15 \text{ モル\%}$$

$$10 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15 \text{ モル\%}$$

4. 前記レーザー加工用ガラスは、チタンを原子、コロイド及びイオンから選ばれる少なくとも一つの形態で含む請求項1に記載のレーザー加工用ガラス。

20

5. 熱膨張係数が  $100 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  以下である請求項1に記載のレーザー加工用ガラス。

25

6. 前記レーザー加工用ガラスは、レーザー光としてNd:YAGレーザーの

波長 266 nm 及び 355 nm の紫外光を用い、周波数 20 Hz、パルス幅 5 ~ 8 nm、焦点距離 100 mm のレンズで集光し、前記ガラスに照射してアブレーションが起こる限界のエネルギーを加工しきい値としたとき、波長 266 nm で 60 mW 以下、波長 355 nm で 500 mW  
5 以下であり、

かつ、熱膨張係数が  $100 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$  以下である請求項 1 に記載のレーザ加工用ガラス。

7. 前記レーザ加工用ガラスは、熔融方法で作製されている請求項 1 に  
10 記載のレーザ加工用ガラス。

8. 前記レーザ加工用ガラスは、さらに研磨されている請求項 7 に記載のレーザ加工用ガラス。

15 9. 前記レーザ加工用ガラスは、組成が厚さ方向に実質的に均一である請求項 1 に記載のレーザ加工用ガラス。

10. 前記レーザ加工用ガラスは、ガラス表面近傍の加工及び貫通穴開け加工が可能である請求項 1 に記載のレーザ加工用ガラス。

20



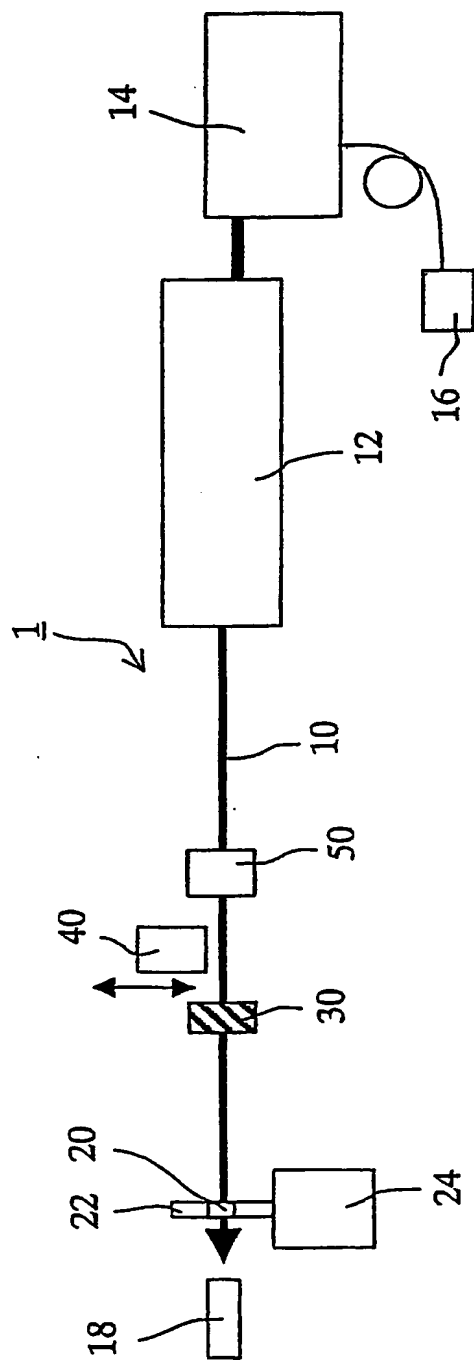


FIG.1

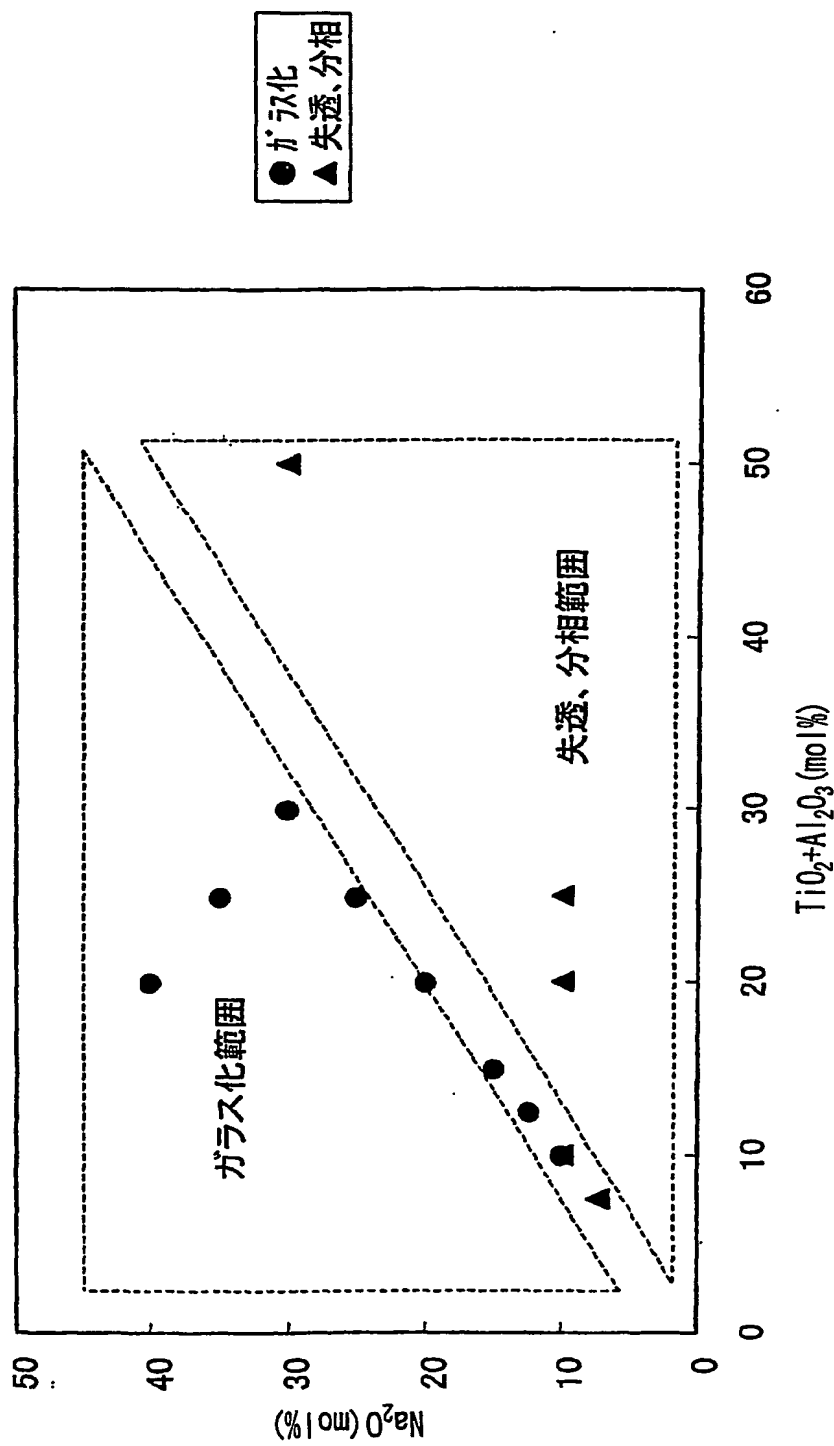


FIG. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09227

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C03C14/00, B23K26/00, C03B33/037, C03B33/08, C03C4/08,  
C03C3/091, C03C3/089, C03C3/087, C03C3/085, C03C3/083,  
C03C3/078, C03C23/00, G02B1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C03C1/00-14/00, B23K26/00, C03B33/037, C03B33/08,  
C03C23/00, G02B1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	US 2003/100431 A1 (Hirotaka KOYO), 29 May, 2003 (29.05.03), Claims; Par. Nos. [0020], [0033], [0034] & JP 2003-112945 A Clams; Par. Nos. [0013], [0020], [0021] & EP 1350771 A2	1-10
X	US 4444893 A (SCHOTT GLASS TECHNOLOGIES, INC.), 24 April, 1984 (24.04.84), Claims; table 4 & JP 59-3041 A Claims; table 4 & DE 3319442 A1 & FR 2528414 A1 & GB 2121783 A	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
07 November, 2003 (07.11.03)

Date of mailing of the international search report  
25 November, 2003 (25.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09227

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97/35813 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.), 02 October, 1997 (02.10.97), Claims; tables 1 to 3 & JP 11-217237 A Claims; tables 1 to 3 & EP 1110921 A2 & US 6262389 B1	1-10
Y	DE 4306004 A1 (HORST HANS-JÜRGEN), 23 September, 1993 (23.09.93), Claims; page 3, line 15 to page 4, line 40; abstract (Family: none)	1-10
E,A	JP 2003-246638 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims (Family: none)	1-10

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C03C14/00, B23K26/00, C03B33/037, C03B33/08, C03C4/08, C03C3/091, C03C3/089, C03C3/087, C03C3/085, C03C3/083, C03C3/078, C03C23/00, G02B1/02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C03C1/00-14/00, B23K26/00, C03B33/037, C03B33/08, C03C23/00, G02B1/02

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	US 2003/100431 A1 (Hirotaka KOYO) 2003.05.29, CLAIMS, [0020], [0033], [0034] & JP 2003-112945 A, 特許請求の範囲, 【0013】, 【0020】, 【0021】 & EP 1350771 A2	1-10
X	US 4444893 A (SCHOTT GLASS TECHNOLOGIES, INC.) 1984.04.24, CLAIMS, TABLE4 & JP 59-3041 A, 特許請求の範囲, 第4表 & DE 33194 42 A1 & FR 2528414 A1 & GB 2121783 A	1-10
Y	WO 97/35813 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 1997.10.02, CLAIMS, TABLE1-3 & JP 11-217237 A, 特許請求の範囲, 表1-3 & EP 11 10921 A2 & US 6262389 B1	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.11.03

国際調査報告の発送日

25.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

塩見 篤史

4 T

9629

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	DE 4306004 A1 (HORST HANS-JÜRGEN) 1993. 09. 23, CLAIMS, PAGE3 LINE15 - PAGE4 LINE 40, ABSTRACT (ファミリーなし)	1-10
E, A	JP 2003-246638 A (日本板硝子株式会社) 2003. 09. 02, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10